



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



Grafit katot ve karışık metal oksit kaplı Ti anotların kullanıldığı $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 ve O_3 ile desteklenen elektro-oksidasyon prosesinin optimizasyonu

Optimization of electro-oxidation process assisted by $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 and O_3 using graphite cathode and multiple metal oxide coated Ti anodes

Yazar(lar) (Author(s)): Nevim GENÇ¹, Elif DURNA PİŞKİN²

ORCID¹: 0000-0002-6185-1090

ORCID²: 0000-0003-4478-2967

To cite to this article: Genç N., Durna Pişkin E. “Grafit katot ve karışık metal oksit kaplı Ti anotların kullanıldığı $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 ve O_3 ile desteklenen elektro-oksidasyon prosesinin optimizasyonu”, *Journal of Polytechnic*, *(*) : *, (*).

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz: Genç N., Durna Pişkin E. “Grafit katot ve karışık metal oksit kaplı Ti anotların kullanıldığı $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 ve O_3 ile desteklenen elektro-oksidasyon prosesinin optimizasyonu”, *Politeknik Dergisi*, *(*) : *, (*).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.1284751

Grafit Katot ve Karışık Metal Oksit Kaplı Ti Anotların Kullanıldığı $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 ve O_3 ile Desteklenen Elektro-Oksidasyon Prosesinin Optimizasyonu

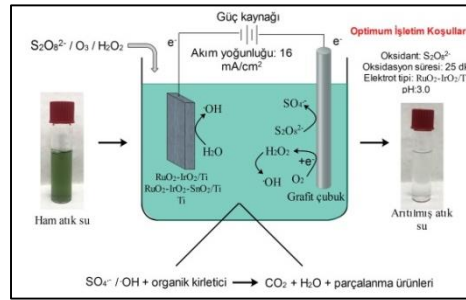
Optimization of Electro-Oxidation Process Assisted by $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 and O_3 Using Graphite Cathode and Multiple Metal Oxide Coated Ti Anodes

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 ve O_3 ile desteklenen elektrooksidasyon (EO) prosesi optimize edilmiştir./ The electrooxidation (EO) process supported by $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 and O_3 is optimized.
- ❖ Optimum koşullarda Pt-Co, renk sayısı ve KOİ giderimi sırasıyla %83.37, 82.6 ve 51.17 olarak bulunmuştur./ At optimum conditions, Pt-Co, color number and COD removal were found to be 83.37%, 82.6 and 51.17%, respectively.

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Karışık metal oksit kaplı Ti anot ve grafit katot kullanılan elektrooksidasyon prosesi oksidantlar ile desteklenmiştir./ The electrooxidation process using mixed metal oxide coated Ti anode and graphite cathode was supported by oxidants.



Şekil. Oksidant destekli EO prosesi /Figure. Oxidant assisted EO process

Amaç (Aim)

Bu çalışmanın amacı oksidantlar ile desteklenen EO prosesinin proses koşullarının optimize edilmesidir./ The aim of this study is to optimize the process conditions of the EO process supported by oxidants.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Konvansiyonel EO prosesi, farklı oksidantlar ile desteklenerek arıtım performansının ne yönde etkilendiği değerlendirilmiştir./ The conventional EO process was supported with different oxidants and it was evaluated how the treatment performance was affected.

Özgünlük (Originality)

Çalışmanın özgünlüğü grafitin katot olarak kullanımı ve oksidant tipinin bir proses değişkeni olarak ele alınmasıdır. The originality of the study is the use of graphite as a cathode and the consideration of oxidant type as a process variable.

Bulgular (Findings)

Optimum koşullar RuO_2-IrO_2-Ti anot, oksidant tipi $S_2O_8^{2-}$, pH 3.0 ve süre 25 dk olarak belirlenmiştir./ Optimum conditions were determined RuO_2-IrO_2-Ti anode, oxidant type $S_2O_8^{2-}$, pH 3.0 and time of 25 min.

Sonuç (Conclusion)

Optimizasyonda en uygun oksidant olan $S_2O_8^{2-}$ nin elektroaktivasyonu ile oluşan $SO_4^{\bullet-}$ ile $OH^{\bullet}$ 'nın sinerjistik etkisi ile arıtım performansı yükselmiştir. / The treatment performance increased with the synergistic effect of $SO_4^{\bullet-}$ and $OH^{\bullet}$, which is formed by the electroactivation of $S_2O_8^{2-}$, the most suitable oxidant in optimization.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

Grafit Katot ve Karışık Metal Oksit Kaplı Ti Anotların Kullanıldığı $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 ve O_3 ile Desteklenen Elektro-Oksidasyon Prosesinin Optimizasyonu

Araştırma Makalesi / Research Article

Nevim GENÇ *, Elif DURNA PİŞKİN

Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 17.04.2023 ; Kabul/Accepted : 31.07.2023 ; Erken Görünüm/Early View : 04.09.2023)

ÖZ

Anot olarak karışık metal oksitler ile kaplanmış ve kaplanmamış titanyum ve katot olarak ise grafit çubuğunun kullanıldığı, oksidant ile desteklenmiş elektro-oksidadasyon (EO) prosesinde gerçek tekstil atık suyunun arıtımı gerçekleştirilmiştir. Oksidant olarak $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 ve O_3 ile desteklenmiş proseslerin performansı, Pt-Co giderim verimi, renk sayısı giderim verimi ve KOİ giderim verimleri ile değerlendirilmiştir. Proses koşulları Taguchi Deney Tasarımı ile optimize edilmiştir. ANOVA ile performans değişkenleri üzerine önemli etkiye sahip parametreler belirlenmiştir. Oksidant destekli EO prosesinin optimum koşulları; RuO_2-IrO_2-Ti anot, oksidant tipi $S_2O_8^{2-}$, pH 3,0, oksidasyon süresi 25 dakika olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda, Pt-Co, renk sayısı ve KOİ giderim verimleri (%) sırası ile 83,37, 82,6 ve 51,17 olarak elde edilmiştir. ANOVA sonuçlarından tüm yanıt parametreleri için en önemli işletim parametresinin oksidasyon süresi olduğu ortaya çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektro-oksidadasyon, oksidant, karışık metal oksit kaplı Ti, grafit, optimizasyon

Optimization of Electro-Oxidation Process Assisted by $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 and O_3 Using Graphite Cathode and Multiple Metal Oxide Coated Ti Anodes

ABSTRACT

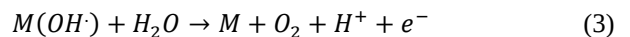
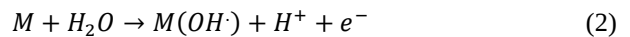
The treatment of real textile wastewater was carried out in the oxidant assisted electro-oxidation (EO) process, in which coated and uncoated titanium with multiple metal oxides as the anode and graphite rod as the cathode were used. The performance of EO process assisted with $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 and O_3 as oxidant was evaluated with Pt-Co, number of colors and COD removal efficiencies. Process conditions were optimized with Taguchi Experimental Design. Parameters with significant effects on performance variables were determined with ANOVA. Optimum conditions of the oxidant assisted EO process were determined as RuO_2-IrO_2-Ti anode, oxidant type $S_2O_8^{2-}$, pH 3.0, 25 minutes oxidation time. Pt-Co, color number and COD removal efficiencies at optimum conditions were obtained as 83.37%, 82.6 % and 51.17%, respectively. From the ANOVA results, it was determined that the most important operating parameter among all response parameters was the oxidation time.

Keywords: Electro-oxidation, oxidant, multiple metal oxide coated Ti, graphite, optimization.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

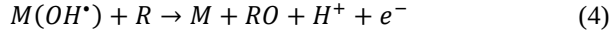
Elektro-oksidadasyon (EO) prosesleri, kuvvetli oksidant özelliğine sahip radikal türlerin elektrokimyasal olarak üretimini sağladığı için dikkat çeken etkili ileri oksidasyon prosesleri olmuşlardır. EO proseslerinde organik kirleticinin parçalanmasını belirleyen en önemli faktörün anot materyali olduğu bilinmektedir. Ancak prosesin modifiye edilmesi durumunda faktörlerin önem derecesi değişmektedir. Karışık metal oksit elektrotlar ile kaplanmış titanyum anot materyaller üzerine pek çok çalışma yapılmış ve etkinliği kanıtlanmıştır. EO prosesinde anot yüzeyinde direkt oksidasyon ile ve üretilen oksidantlar yardımı ile indirekt oksidasyonla kirleticilerin tam mineralizasyonu sağlanmaktadır [1].

Denklem 1'de gösterildiği üzere EO'da kullanılan anodun tabiatına bağlı olarak elektron transferi ile organik maddelerin anot yüzeyinde direkt elektrolizi gerçekleşir ve kirleticiler okside olur. Denklemde "P" ürünleri ifade etmektedir. Burada temiz bir reaktif olan elektron dışında herhangi bir kimyasal kullanılmamaktadır [2]. Diğer mekanizmalar; anotta fiziksel olarak adsorbe edilmiş "aktif oksijen" (fiziksel olarak sorbe edilmiş hidroksil radikalleri $M(\bullet OH)$ (denklem 2) gibi elektrokimyasal olarak üretilen aktif türler ile indirekt oksidasyon veya kimyasal olarak sorbe edilmiş "aktif oksijen" (metal oksit kafesindeki oksijen ($M=O$) anot (denklem 3) ile indirekt oksidasyon olabilmektedir [3,4].

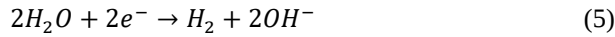


*Sorumlu yazar (Corresponding Author)
e-posta : ngenc@kou.edu.tr

EO sırasında, reaktif oksijen ($M(\bullet OH)$ ve $(M=O)$), sülfat türleri ($S_2O_8^{2-}$ ve $SO_4^{\bullet -}$), anot malzemesine, akım yoğunluğuna, pH'a bağlı olarak üretilebilir ve organik kirleticilerin bozunmasına katılır [3]. Denklem 4'de R olarak ifade edilen organik maddenin oksidasyon reaksiyonu verilmiştir [2].



EO prosesindeki katodik reaksiyon aşağıda verilmiştir [4]:



EO prosesinde anot materyali ve elektrolit kompozisyonu oksidasyon kabiliyetini belirleyen ana faktördür. Anot materyalinin yüksek maliyeti, pasivasyon ve korozyon gibi sınırlayıcı etkilerden dolayı ömrünün sınırlı olması en önemli dezavantajdır. EO prosesinde anot malzemesinin kirleticiyi düşük oranda adsorbe etmesi, korozyona dayanıklı olması, mekanik dayanımının iyi olması ve çözünmüş oksijene karşı nispeten duyarsız olması beklenmektedir. EO proseslerinde anodik oksidasyon esastır. Katot materyalinin etkisi üzerine çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. Grafit genellikle anot materyali olarak kullanılabileceğini göstermektedir [5]. Grafit ve karbon keçe gibi karbonlu malzemeler kullanıldığında katodik H_2O_2 oluşumu ve ardından $HO_2^{\bullet}$ 'ye aktivasyonu olduğu ve bu türlerin organik kirleticilerin bozunmasına katıldığı görülmüştür [3]. Grafit, maliyetinin düşük olması, düşük hidrojen peroksit dekompozisyon aktivitesine sahip olması ve yüksek oksijen redüksiyon aktivitesine sahip olması gibi avantajlara sahiptir. Grafit elektrotlarının ana dezavantajı yüksek akım uygulandığında yüzeydeki korozyondur. Ayrıca düşük akımda organiklerin tam olarak parçalanması gerçekleşmez. Bu yüzden biyolojik arıtım öncesi ön arıtmada ve düşük akımda grafit elektrodu kullanımı önerilmektedir. Grafit elektrodunun kaplanması ile anodik oksidasyon verimliliğinin artırılması üzerine çalışmalar yapılmaktadır [5]. Bazı elektrotların kirleticilerde gideriminde oldukça etkili olmasına karşın maliyetlerinin yüksek olması büyük ölçekte uygulamalarını sınırlamaktadır. PbO_2 gibi elektrotlar için ise kontaminasyon riski söz konusudur. Bu yüzden düşük maliyet ile kolay elde edilebilir ve arıtım verimliliği yüksek elektrotlara ihtiyaç duyulmaktadır [6]. Son yıllarda Ru, Ti, Sn ve Ir'lu karışık metal oksitler elektrokimyasal arıtmada anot olarak yaygın olarak kullanılmıştır.

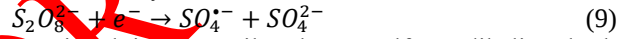
EO prosesinin performansının geliştirilmesine yönelik çalışmalarda, elektrot materyalinin özelliklerinin iyileştirilmesi önemli yer tutar. Bununla birlikte prosesin oksidantlar ile desteklenmesi de kabul gören bir yaklaşım olmuştur. Çünkü EO prosesinde oksidant üretimi anot materyali ve elektrolite bağlıdır. EO prosesinde oluşan aktif radikal türlere ek olarak prosese $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 ve O_3 gibi kuvvetli oksidantların

ilavesi, sinerjistik etki yaratarak arıtım performansını artırabilir.

Asidik koşullarda, ozonun kirleticilerle moleküllerin ikili veya üçlü bağlarına etki ettiği ve bu bağların ozon moleküllerinin dipolar yapısı ile parçalandığı bilinmektedir. Direkt oksidasyon yolu ile organik maddenin bazı bileşenleri parçalanabilir, oluşan bazı yan ürünler ise parçalanmadan kalır. Bazı koşullarda, hidroksil radikalleri ($OH^{\bullet}$) ile organik madde parçalanır. Radikal oluşum mekanizması Denklem 6-8'de verilmiştir [7].



$S_2O_8^{2-}$ (PS) düşük oksitleyici kapasitesine sahiptir ($E^0=2.01$ V). PS, ısı, UV ışınması, geçiş metal iyonlarının elektron transfer aktivasyonu ile sülfat radikali ($SO_4^{\bullet -}$) üretebilir [8]. $SO_4^{\bullet -}$ 'in oksitleyici kapasitesi ise daha yüksektir. PS'nin elektrokimyasal aktivasyonu (Denklem 9) ideal bir alternatiftir. Çünkü diğer aktivasyon metodları ile karşılaştırıldığında nispeten düşük ikincil kirlenme ve enerji tüketimine sahiptir. Bunun yanı sıra EO prosesinde PS'nin ilavesi ile elektrolit ihtiyacı azalabilir [9].



PS'nin aktivasyonu ile oluşan sülfat radikali yüksek oksidasyon-redüksiyon potansiyeline sahiptir. Sülfat radikalinin oksidasyon redüksiyon potansiyeli 2.5-3.1 V iken, hidroksil radikalinin 1.8-2.7 V arasındadır [10].

EO prosesinde modifiye edilmiş elektrotların kullanılması ve $SO_4^{\bullet -}/OH^{\bullet}$ radikallerinin sinerjistik etkilerinin yaratılması ile tatmin edici arıtım verimliliğine ulaşılabilmektedir. Bunun yanı sıra proses işletim koşulları da EO performansında oldukça etkilidir. Bu çalışmanın amacı katotta grafit çubuk, anotta karışık metal oksitlerin kullanıldığı ve oksidantlar ($S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 ve O_3) ile desteklenen EO prosesinde tekstil atık suyu arıtımının incelenmesidir. Belirlenen parametrelerin (elektrot tipi, oksidant tipi, pH, oksidasyon süresi) arıtım performansına etkileri istatistiksel olarak incelenerek Taguchi Deney Tasarımı ile optimize edilmiştir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

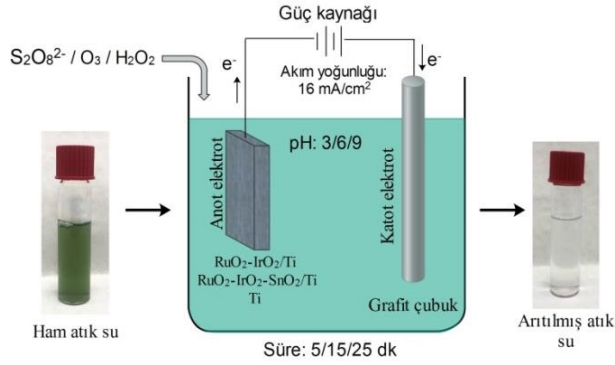
2.1. Tekstil Atık Suyu (Textile Wastewater)

Çalışmada kullanılan atık su, boyama prosesi bulunan tekstil fabrikasına ait boya atık su tankından alınmıştır. Atık suyun iletkenliği $1030 \mu S/cm$, pH'ı 6,2, Pt-Co 373, renk sayısı 1,90, KOİ içeriği $1024 mg/L$ olarak belirlenmiştir.

2.2. Elektro-Oksidasyon Denemesi (Electro-Oxidation Trial)

EO denemeleri 100 mL atık su ile kesikli sistemde yürütülmüştür. Deneysel düzenek Şekil 1'de verilmiştir. Anot elektrodu olarak $2.5 cm \times 5 cm \times 2 mm$ boyutlarında kaplanmamış Ti, ve RuO_2-IrO_2 (7:3) ve $RuO_2-IrO_2-SnO_2$ (5:3:2) ile kaplanmış Ti kullanılmıştır. Anot

elektrotu metal tuzlarının asit içinde çözündürülmesi ile hazırlanan solüsyonların fırça ile titanyum plakalar üzerine kaplanması ve ardından fırında kalsine edilmesi ile hazırlanmıştır. Kaplanan elektrotlar Proton Kimya Ar-Ge (Kocaeli) firmasından temin edilmiştir. Katot elektrodu olarak ise 2 mm çapında 3 cm yüksekliğindeki grafit çubuk kullanılmıştır. Voltaj ve akım, güç kaynağı (Mervesan, 5A, 0-30 V) ile kontrol edilmiştir. 16 mA/cm² sabit akım yoğunluğunda deneyler yürütülmüştür. EO prosesini oksidantlar ile desteklemek amacı ile S₂O₈²⁻, H₂O₂ ve O₃ oksidantları kullanılmıştır. S₂O₈²⁻ ve H₂O₂ oksidantları 6.5x10⁻³M konsantrasyonunda kullanılmıştır. Ozon sisteme OZ-3G ozon jeneratörü ile sağlanmıştır. Jeneratörden sağlanan %30 ozon içeren 5 L/dakika debisindeki gaz difüzörler ile EO prosesine verilmiştir. Oksidasyon süresinin sonunda alınan numunelerde Pt-Co, renk sayısı ve KOİ analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Deney düzeneği (Experimental setup)

2.3. Analiz (Analysis)

Pt-Co analizi Hach Lange DR-6000 UV-VIS spektrofotometrede 120 nm'de Pt-Co olarak ölçülmüştür. Renk sayısı karakteristik fonksiyonel grupları ile çözünmüş organik maddeyi ifade eder, Denklem 10'a göre hesaplanmıştır [11].

$$\text{Renk sayısı} = \frac{(A_{436})^2 + (A_{525})^2 + (A_{620})^2}{A_{436} + A_{525} + A_{620}} \quad (10)$$

A436, A525 ve A620, 436, 525, ve 620 nm dalga boyundaki absorbans değerlerini ifade etmektedir. KOİ analizi, kapalı reflüks titrimetrik metoda göre yapılmıştır. KOİ, Pt-Co ve renk sayısı için giderim verimleri Denklem 11'e göre hesaplanmıştır [12].

$$\text{Giderim verimi (\%)} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (11)$$

Burada C₀ ve C sırası ile ilk ve oksidasyon sonrası KOİ, Pt-Co ve renk sayısını göstermektedir.

2.4. Taguchi Deneyisel Tasarımı (Taguchi Experimental Design)

Oksidant ile desteklenmiş EO performansına etki eden faktörler Taguchi deneyisel tasarımı ile optimize edilmiştir. Taguchi ortogonal bir deney dizisine dayanan ve istatistiksel araçlardan yardım alan deneyisel tasarım tekniklerinden biridir [13].

Taguchi metodu daha az sayıda deneme ile çok sayıda etki faktörünü incelemek için ortogonal dizileri kullanır [14–16]. Taguchi yönteminde deneysel yanıtlar, istenen faktörün (sinyal), sapmaya neden olan ve istenmeyen faktörlere (gürültü) oranı olarak tanımlanır. Taguchi yönteminde “daha büyük daha iyidir”, “daha küçük daha iyidir” ve “normal daha iyidir” şeklinde üç farklı performans kriteri değerlendirilebilir. Bu çalışmada belirlenen yanıtlar Pt-Co, renk sayısı ve KOİ giderimi olduğundan dolayı tüm yanıtlar “en yüksek en iyidir” performans kriteri ile değerlendirilmiştir. En yüksek en iyidir performans kriteri için için S/N değeri Denklem (12)'deki eşitlik ile gösterilmiştir [17].

$$\frac{S}{N} = -\log_{10} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (12)$$

n, deneylerin tekrar sayısıdır ve y_i, i. deneyin performans değeridir. Bu çalışmada EO prosesine etki eden oksidant tipi, anot elektrot tipi, oksidasyon süresi ve pH faktörler dikkate alınmıştır. Tüm faktörler için 3 seviye belirlenmiştir. Cevap parametresi olarak Pt-Co, renk sayısı ve KOİ giderim verimi alınmıştır. Faktör seviyeleri yapılan ön deneyler ile belirlenmiştir. Belirlenen faktör ve seviyeleri Çizelge 1'de verilmiştir. Prosesin optimizasyonu çoklu yanıt çözümlemesi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ayrıca varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. ANOVA, hata varyansını tahmin etmek ve çeşitli parametrelerin göreceli önemini belirlemek için kullanılır. Araştırılan her parametrenin optimizasyon kriteri üzerindeki etkisini gösterir. Aynı zamanda parametrelerin istatistiksel önemini belirlemek için Fisher testi (F değeri) ve olasılık (P değeri)

Çizelge 1. Faktörler ve seviyeleri (Factors and levels)

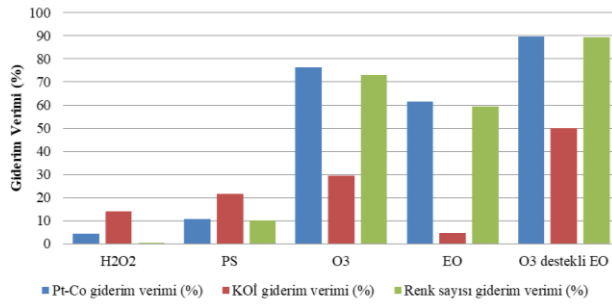
Faktörler	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
Oksidant tipi	H ₂ O ₂	O ₃	S ₂ O ₈ ²⁻ (PS)
Oksidasyon süresi (dakika)	5	15	25
pH	3	6	9
Anot elektrodu	Ti	RuO ₂ -IrO ₂	RuO ₂ -IrO ₂ -SnO ₂

kullanılır [18]. Bu çalışmada gerçekleştirilen tüm istatistiksel çözümlemeler ve deney tasarımı Design Expert 13 yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR (RESULTS)

RuO₂-IrO₂ kaplı Ti anot ve grafit katot kullanılarak işletilen EO prosesinin ve her bir oksidantın tek başına Pt-Co, renk sayısı ve KOİ giderimi üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Sadece H₂O₂ ve PS oksidantı ile gerçekleştirilen deneylerde oksidant dozu olarak 6.5x10⁻³M kullanılmıştır. Oksidant ilavesi gerçekleştirilen 100 ml tekstil atık suyu 10 dakika süresince beherde reaksiyona tabi tutulmuştur. Sadece ozon oksidantı ile gerçekleştirilen deneyse 100 ml tekstil atık suyuna %30 ozon içerikli hava 5 L/dakika debisindeki gaz difüzörler ile 10 dakika süresince pompalanmıştır. Sadece EO prosesine için 100 ml tekstil atık suyuna anot için titanyum üzeri RuO₂-IrO₂ kaplama ve katot için grafit elektrotlar daldırılarak herhangi bir oksidant ilavesi olmadan 16 mA/cm² akım yoğunluğunda 10 dakika

işletilmiştir. Hibrit O₃ destekli EO prosesi için ise EO prosesine ek olarak işletim süresince ozon dozlaması aynı şartlarda gerçekleştirilmiştir. Şekil 2’de görüldüğü üzere O₃ tek başına oldukça yüksek bir artırım verimliliği sağlamıştır.



Şekil 2. Oksidantların ve O₃ destekli EO prosesinin artırım

Çizelge 2. Oksidant destekli EO prosesinin deney deseni ve elde edilen artırım verimleri (Experimental design of oxidant assisted EO process and obtained treatment efficiencies)

Deney No	A:Oksidant tipi	B:Oksidasyon süresi (dakika)	C:pH	D:Anot elektrot tipi	Pt-Co giderim verimi (%)	KOI giderim verimi (%)	Renk sayısı giderim verimi (%)
1	H ₂ O ₂	5	3	Ti	36,00	38,671	37,00
2	PS	25	6	Ti	87,00	58,00	87,00
3	H ₂ O ₂	25	9	RuO ₂ -IrO ₂ -SnO ₂ -Ti	84,45	50,75	82,34
4	PS	5	9	RuO ₂ -IrO ₂ -Ti	80,00	26,17	71,00
5	O ₃	15	9	Ti	91,96	35,00	91,27
6	O ₃	25	3	RuO ₂ -IrO ₂ -Ti	89,81	50,39	89,46
7	H ₂ O ₂	15	6	RuO ₂ -IrO ₂ -Ti	60,00	57,03	71,17
8	PS	15	3	RuO ₂ -IrO ₂ -SnO ₂ -Ti	84,18	55,00	84,19
9	O ₃	5	6	RuO ₂ -IrO ₂ -SnO ₂ -Ti	50,94	33,00	55,14

Çizelge 3’de her bir cevap parametresi için varyans analizi (ANOVA) sonuçları sunulmuştur. ANOVA analizi istatistiksel olarak önemli kontrol parametrelerini belirlemeyi sağlamaktadır. 0,05’den daha küçük P değeri modelin uygun olduğunu göstermektedir. Her bir cevap parametresi için elde edilen P değerleri 0,05’den küçük olduğu için modelin uygun olduğu görülmüştür. KOI, Pt-Co ve renk sayısı parametreleri üzerine etkileri önemsiz olduğu için elektrot tipi hataya dahil edilmiştir. Parametrelerin P değeri dikkate alındığında; Pt-Co giderim verimliliği üzerine oksidasyon süresi ve oksidant tipi, KOI giderim verimliliği üzerine oksidasyon süresi ve pH, renk sayısı giderimi üzerine oksidasyon süresi parametrelerinin önemli olduğu ortaya çıkmıştır. F değeri ne kadar büyük ve P değeri ne kadar küçükse (< 0,05), karşılık gelen

performansı (Treatment performance of oxidants and O₃ supported EO process)

Oksidant olarak kullanılabilen PS anyonu ve H₂O₂ zayıf bir performans göstermiştir. EO prosesinde ise özellikle KOI giderimi düşük seviyelerde kalmıştır. EO prosesinin ozon ile desteklenmesi durumunda Pt-Co, renk sayısı ve KOI giderim verimleri sırası ile % 45,6, 50,3 ve 969 oranında artmıştır.

Oksidant destekli EO prosesi için elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 2’de sunulmuştur. Proseste oksidant tipi, elektrot tipi, oksidasyon süresi ve pH koşulları değiştirilmesi ile en yüksek Pt-Co giderimi %91,96 (deney no 5), KOI giderimi %58 (deney no 2), renk sayısı gideriminde %91,27 (deney no 5) elde edilmiştir.

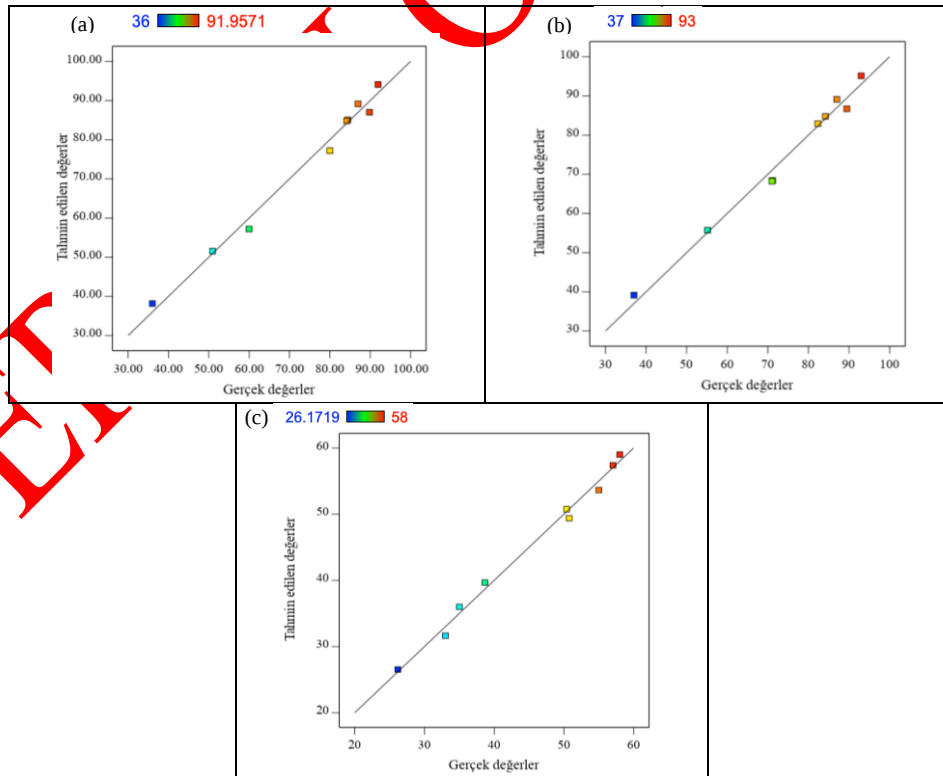
katsayı o kadar anlamlıdır. F değeri, terimin yanıtla ilişkili olup olmadığını belirlemek için kullanılan test istatistiğidir. Büyük F değeri modelin ve terimin uygun olduğunu göstermektedir. Pt-Co, KOI ve renk sayısı parametrelerine ait modelin F değerleri sırası ile 27,01, 41,26, 23,68 olarak belirlenmiştir. S/N oranının bir göstergesi olarak hassasiyet oranı (adeq precision) değerlendirilir. 4’ten büyük hassasiyet oranı arzu edilir [19]. Bu çalışmada Pt-Co için 14,45, KOI için 17,42, renk sayısı için 14,72 olarak elde edilmiştir. Bu da modelin tasarım amaçlı kullanılabileceğini göstermektedir. Geliştirilen modelin uygunluğunu kontrol eden en önemli bileşenler R² ve Düzeltilmiş-R² değerleridir. Gözlenen yüksek R² değerleri, modelin uygun olduğu kadar anlamlı olduğunu da göstermektedir.

Çizelge 3. Pt-Co, KOİ ve Renk sayısı giderimi için ANOVA sonuçları (ANOVA results for Pt-Co, COD and color number removal)

	Parametre	F-değeri	P-değeri	Önem Durumu	Model denklemi
Pt-Co giderimi	Model	27,01	0,0361	Önemli	Pt-Co giderimi= +73,82-13,67 A[1]+3,75 A[2]-18,17 B[1]+4,90 B[2]-3,82 C[1]-7,84 C[2]
	A-Oksidant tipi	23,28	0,0412	Önemli	
	B-Süre	41,28	0,0237	Önemli	
	C-pH	16,49	0,0572		
	R ²		0,9878		
	Düzeltilmiş R ²		0,9512		
	Tahmin Edilen R ²		0,7532		
KOİ giderimi	Hassasiyet oranı		14,4542		KOİ giderimi=+44,89+3,93 A[1]- 5,43 A[2]-12,28 B[1]+4,12 B[2]+3,13 C[1]+4,45 C[2]
	Model	41,26	0,0239	Önemli	
	A-Oksidant tipi	15,83	0,0594		
	B-Süre	78,67	0,0126	Önemli	
	C-pH	29,27	0,0330	Önemli	
	R ²		0,9920		
	Düzeltilmiş R ²		0,9679		
Renk Sayısı Giderimi	Tahmin Edilen R ²		0,8377		Renk sayısı giderimi=+74,48-10,98 A[1]+4,72 A[2]-20,10 B[1]+8,31 B[2]-4,26 C[1]-3,37 C[2]
	Hassasiyet oranı		17,4220		
	Model	23,68	0,0411	Önemli	
	A-Oksidant tipi	14,65	0,0639		
	B-Süre	49,30	0,0199	Önemli	
	C-pH	7,08	0,1238		
	R ²		0,9861		
	Düzeltilmiş R ²		0,9445		
	Tahmin Edilen R ²		0,7189		
	Hassasiyet oranı		14,7162		

Şekil 3’de deneysel olarak elde edilen gerçek değerler ile elde edilen modelin tahmin ettiği değerler arasındaki regresyon grafikleri gösterilmiştir. Bu grafiklerde X eksenini Taguchi deneysel tasarımındaki deneysel olarak gerçekleştirilen deneylerin sonucunda elde edilen gerçek değerleri ifade etmektedir. Y eksenini ise

istatistiksel çözümleme sonucu elde edilen modellerin tahmin değerlerini göstermektedir. Grafiklerdeki sapmanın az olması, elde edilen model denklemlerinin bu deney seti için sonuçları tahmin etmede kullanılabileceğini göstermiştir.

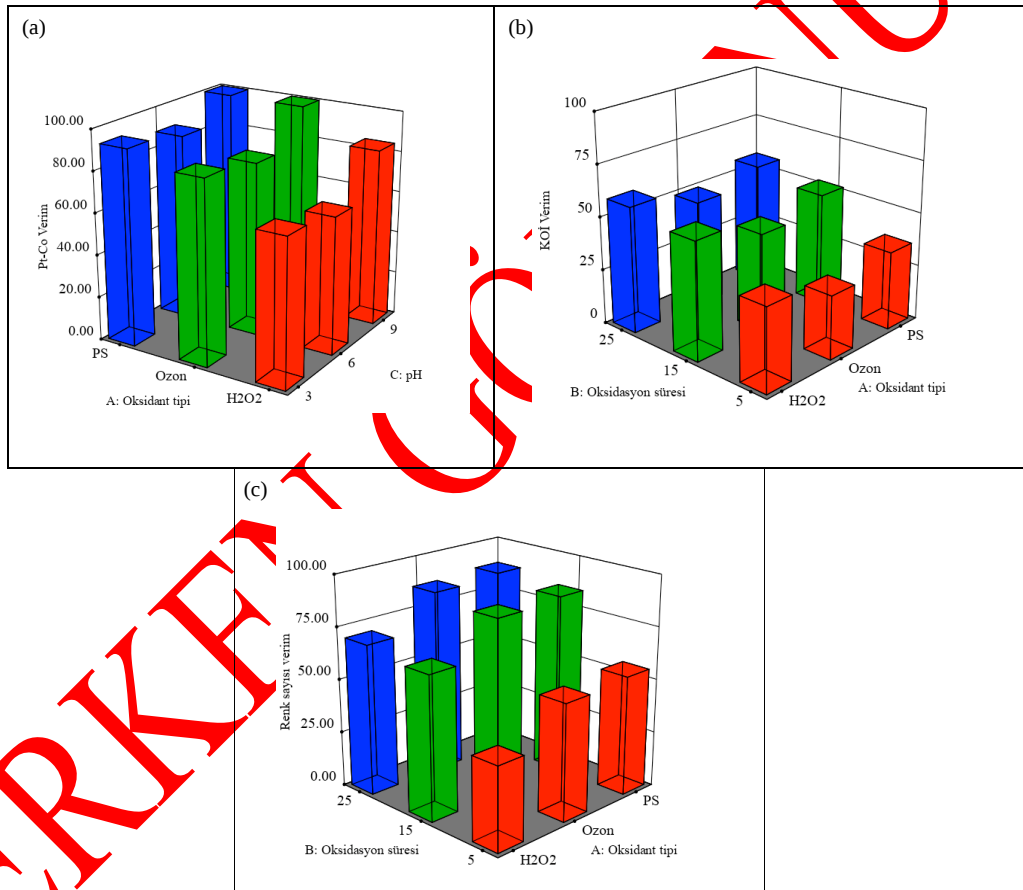


Şekil 3. Deneysel gerçek değerler ile model tahmin edilen değerler arasındaki ilişki (Relationship between experimental actual values and predicted values of models)

3.1 Proses Değişkenlerinin Cevap Parametreleri Üzerine Etkileri (Effects of Process Variables on Response Parameters)

Proses değişkenlerinin Pt-Co, KOİ ve renk sayısı giderimi üzerine olası etkileri Şekil 4'te gösterilmiştir. İkili karşılaştırma grafikleri ile deneysel olarak gerçekleştirilmeyen işletim şartlarının etkileri model tahminleri ile görülebilir. 25 dakika oksidasyon süresince RuO₂-IrO₂-Ti anot materyali kullanılması durumunda Pt-Co giderim verimi üzerine oksidant tipinin etki sıralamasının PS>O₃>H₂O₂ şeklinde olacağı öngörülmektedir. Proses pH'ı Pt-Co gideriminde etkili olup, en yüksek Pt-Co giderim verimi ise pH 9,0'da gözlenmiştir. pH 9,0'da, O₃ ve PS oksidant tipi kullanılması durumunda yaklaşık %100 Pt-Co giderimi verimi öngörülmektedir (Şekil 4 (a)). pH 3,0'da RuO₂-IrO₂-Ti anot materyali kullanılması durumunda

oksidasyon süresinin ve oksidant tipinin KOİ giderim verimliliği üzerine etkisi incelendiğinde oksidant tipinin etki sıralamasının H₂O₂≈PS > O₃ şeklinde olacağı öngörülmektedir. Oksidasyon süresinin artması ile KOİ giderimin artacağı, 25 dakika oksidasyon süresinde H₂O₂ ve PS ile ortalama olarak %57,14 KOİ giderim verimi elde edileceği öngörülmektedir (Şekil 4 (b)). pH 3,0'da RuO₂-IrO₂-Ti anot materyali kullanılması durumunda oksidasyon süresinin ve oksidant tipinin renk sayısı giderim verimliliği üzerine etkisi incelendiğinde oksidant tipinin etki sıralamasının PS ≈ O₃ >H₂O₂ şeklinde olacağı, oksidasyon süresinin artması ile renk sayısı gideriminin de artacağı öngörülmektedir. En yüksek renk giderimi 25 dakika oksidasyon süresince PS ile yaklaşık %88,89, O₃ ile %77,78 olarak beklenmektedir (Şekil 4 (c)).



Şekil 4. Proses değişkenlerinin artım verimliliği üzerine etkileri (Pt-Co (a), KOİ (b), Renk sayısı (c))(Effects of process variables on treatment efficiency ((Pt-Co (a), COD (b), Color number (c))

3.2. Optimum Koşullar ve Proses Performansının Değerlendirilmesi (Evaluation of Optimum Conditions and Process Performance)

Oksidant destekli EO prosesinde eş zamanlı olarak en yüksek Pt-Co, KOİ ve renk sayısı giderimi için optimum koşullar, PS oksidant tipi, RuO₂-IrO₂-Ti anot, 25 dakika oksidasyon süresi ve pH 3,0 olarak belirlenmiştir. Optimum işletim koşullarında Pt-Co, renk sayısı ve KOİ giderim verimleri sırası ile % 83,37, 82,6 ve 51,17 olarak belirlenmiştir. Bu değerler modelin

öngördüğü güven aralığı içinde kalmıştır. Biyolojik tekstil atık su çıkışı ile yapılan çalışmada Ti/BDD anot ve Ti/Pt katotta, 3 g/L NaCl, 2 g/L PS, akım yoğunluğu 4,16 mA/cm², pH 7,5, 200 rpm, 120 dakika elektroliz süresince %94,78 renk, %64,57 KOİ ve %41,57 TOK giderimi elde edilmiştir [8]. Silveira ve diğ., (2017), tarafından yapılan çalışmada ise Ti/IrO₂-Ta₂O₅ elektrotları kullanılarak persulfatın elektroaktivasyonu ile azo boyanın renk giderimi incelenmiştir. Persulfatın ısı aktivasyonu (30-70 °C) ile elektroaktivasyonun

karşılaştırıldığı çalışmada, elektroaktivasyon yapılan sistemde TOK dönüşümünün, ısı aktivasyon yapılan sistemden, 40mA/cm² 'de yaklaşık %60 daha yüksek olduğu belirlenmiştir. İki aktivasyon yönteminin kombinasyonunun boya gideriminde sinerjistik etki yarattığı belirtilmiştir [20].

Ham atık su ile optimum işletim koşullarında okside olmuş atık suyun UV-görünür bölge spektrumu Şekil 5'te verilmiştir. Görünür bölgede 664 nm ve 436 nm'deki piklerde sırası ile %94 ve %91 oranında azalma gözlenmiştir. UV bölgesinde 281 nm'de pikte ise %57 oranında azalma gözlenmiştir. Oksidasyon sürecinin özellikle kromofor gruplarına etki ettiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5. Ham ve okside olmuş atık suyun UV-görünür bölge spektrumu (UV-visible spectrum of raw and oxidized wastewater)

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Biyolojik parçalanabilirliği düşük ve toksik özellikteki kirleticilerin gideriminde EO prosesinin oksidantlar ile desteklenmesi, proses performansının geliştirilmesi için kabul gören bir yaklaşımdır. Bu çalışmada elektrooksidasyon prosesi PS, H₂O₂ ve O₃ ile desteklenerek hibrit bir arıtım prosesi tasarlanmıştır. Gerçek tekstil boyama atık suyunun arıtım performansı Pt-Co, renk sayısı ve KOİ giderim verimliliği ile incelenmiştir. Oksidant destekli EO proses koşulları Taguchi Deney Tasarımı modeli ile optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur:

- Pt-Co, renk sayısı ve KOİ giderim verimliliğini tanımlayan model denklemlerin korelasyon katsayıları ve F değerleri yüksek olup, F değerlerinin 0.05'in altında kalması modellerin arıtım verimliliğini öngörmek amacıyla kullanılabileceğini göstermiştir.

-ANOVA sonuçları; Pt-Co gideriminde oksidant tipinin ve oksidasyon süresinin, KOİ gideriminde oksidasyon süresinin ve pH'nın, renk sayısı gideriminde ise oksidasyon süresinin önemli olduğunu ortaya koymuştur.

- Oksidant destekli EO prosesinin optimum koşulları; anot olarak RuO₂-IrO₂-Ti, oksidant tipi olarak PS, pH 3,0 ve oksidasyon süresi 25 dakika olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda gerçekleştirilen doğrulama deneyi ile Pt-Co, renk sayısı ve KOİ giderim verimi sırası ile % 83,37, 82,6 ve 51,17 olarak elde edilmiştir.

Karışık metal kaplı anot ve grafit katot elektrotları ile yapılan EO prosesinin PS oksidantı ile desteklenmesi durumunda radikallerin sinerjistik etkisi ile yüksek arıtım verimliliği elde edilmiştir.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Nevim GENÇ: Konsepti belirleyerek makaleyi yazmıştır.

Elif DURNA PİŞKİN: Deneyleri gerçekleştirerek analizleri çözümlemiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Deng Y., Zhu X., Chen N., Feng C., Wang H., Kuang P. and Hu W. "Review on electrochemical system for landfill leachate treatment: Performance, mechanism, application, shortcoming, and improvement scheme", *The Science of the Total Environment*, 745: (2020).
- [2] Panizza M. and Cerisola G., "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants", *Chemical Reviews*, 109: 6541–69, (2009).
- [3] Ganiyu SO., Martínez-Huitle CA. and Oturan MA., "Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms", *Current Opinion in Electrochemistry*, 27: 100678, (2021).
- [4] Karaoğlu AG., Öztürk D., Akyol A. and Kara S., "PCT degradation with electrooxidation (EOx) and ultrasound (US) hybrid process using different type electrodes: BDD, Ti/PbO₂ and Ti/Pt", *Separation and Purification*

- Technology*, 311: 123313, (2023).
- [5] Köktaş İY., Gökkuş Ö., Kariper İA. and Othmani A. "Tetracycline removal from aqueous solution by electrooxidation using ruthenium-coated graphite anode", *Chemosphere*, 315: 137758, (2023).
- [6] Spuhler D., Andrés Rengifo-Herrera J. and Pulgarin C., "The effect of Fe²⁺, Fe³⁺, H₂O₂ and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing *Escherichia coli* K12", *Applied Catalysis B: Environmental*, 96: 126–41, (2010).
- [7] Iqbal A., Yusaf A., Usman M., Hussain Bokhari T. and Mansha A., "Insight into the degradation of different classes of dyes by advanced oxidation processes; a detailed review", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-35, (2023).
- [8] Tao NC. and Luu T Le., "Different behaviours of biologically textile wastewater treatment using persulfate catalyzed electrochemical oxidation process on Ti/BDD and Ti/SnO₂-Nb₂O₅ anodes", *Environmental Engineering Research*, 28: 220555, (2023).
- [9] Yao J., Zhang Y. and Dong Z., "Enhanced degradation of contaminants of emerging concern by electrochemically activated peroxydisulfate: Performance, mechanism, and influencing factors", *Chemical Engineering Journal*, 415: 128938, (2021).
- [10] Gao Q., Ding J., Zhao G., Zhao Q., Li L., Zhao X., Bu L., Zhou S. and Qiu S., "Exploring the synergism of sunlight and electrooxidation on persulfate activation for efficient degradation of bisphenol S: Performance, Pathway, and mechanism", *Chemical Engineering Journal*, 437: 135318, (2022).
- [11] Wang F, Wu C, Li Q., "Treatment of refractory organics in strongly alkaline dinitrodiazophenol wastewater with microwave irradiation-activated persulfate", *Chemosphere*, 254: 126773, (2020).
- [12] Genç N, Durna Pişkin E, Kacira E., "Optimization of Synergistic Radical-Based Processes for the Treatment of Membrane Leachate Concentrate: Selection of the Most Suitable Process by PROMETHEE Approach", *Water, Air, and Soil Pollution*, 234: 1–14, 2023.
- [13] Himmetoğlu S, Kızılkaya Aydoğan E, Özcan F, Karahan O, Atış C., "Rough-AHP and MOORA-based Taguchi Optimization for Mixture Proportion of Building Concrete", *Journal of Polytechnic*, 1-1, (2022).
- [14] Sadrzadeh M. and Mohammadi T., "Sea water desalination using electrodialysis", *Desalination*, 221: 440–7, (2008).
- [15] Erdemir F. and Ozkan MT., "Application of Taguchi Method for Optimization of Design Parameters in Enhancement The Robust of 'C' Type Snap-fits", *Journal of Polytechnic*, 25: 1385–95, (2022).
- [16] Akgün M and Demir H., "Optimization and finite element modelling of tool wear in milling of inconel 625 superalloy", *Politeknik Dergisi*, 24, 391–400, (2021).
- [17] Aber S., Salari D. and Parsa MR., "Employing the Taguchi method to obtain the optimum conditions of coagulation–flocculation process in tannery wastewater treatment", *Chemical Engineering Journal*, 162: 127–34, (2010).
- [18] Dhawane SH., Kumar T. and Halder G., "Biodiesel synthesis from Hevea brasiliensis oil employing carbon supported heterogeneous catalyst: Optimization by Taguchi method", *Renewable Energy*, 89: 506–14, (2016).
- [19] Gupta GK., Mondal MK.. "Bio-energy generation from sagwan sawdust via pyrolysis: Product distributions, characterizations and optimization using response surface methodology", *Energy*, 170: 423–37, (2019).
- [20] Silveira JE., Garcia-Costa AL., Cardoso TO., Zazo JA. and Casas JA., "Indirect decolorization of azo dye Disperse Blue 3 by electro-activated persulfate", *Electrochimica Acta*, 258: 927–32, (2017).